

## 硝酸イオンを指標とした製造用水の水質と豆腐の関係について

清水源治 久保田寿々代

食品の製造用水に汚染物質あるいは有害物質が含まれる場合、これらが食品中に移行する危険性は大きい。近年、食品衛生法施行規則等が相ついで改正され、食品の自動販売機に供給される水<sup>1)</sup>や水雪<sup>2)</sup>、清涼飲料水<sup>3)</sup>の製造用水は水道法第4条の水質基準に適合する水でなければならないことになった。また豆腐については従来から「飲用適の水」(水道法第4条に適合する水)でなければならないとされている。これらはいずれも製造用水が原料に近い形で用いられる食品であり、製造用水中の成分は容易に食品中にとり込まれると考えられる。

そこで筆者らは製造用水中の成分がどの程度食品に移行するかを知る目的で、製造用水と食品の成分濃度を比較調査した。食品には検体が数多く入手できる豆腐を選び、指標成分としては次の理由から硝酸性窒素( $\text{NO}_3\text{-N}$ と略す)を選んだ。

1. 大豆等の原材料中にはほとんど含まれていない。
2. 製造用水中の濃度に地域差があり、その濃度範囲も広い。

### 調査方法

製造用水の $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の差が大きくなるように豆腐製造所は県下の広範囲にわたる地域から17カ所を選び、豆腐および製造用水を入手した。

$\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の測定は硝酸イオンをカドミウムカラムで還元し、ナフチルエチレンジアミンで発色させる方法をとった。すなわち豆腐は食品添加物試験法<sup>4)</sup>に準じ、製造用水は水道法<sup>5)</sup>に従った。また豆腐については水分(105°C, 6時間)を測定した。

### 結果

入手した豆腐17検体のうち13検体はきぬごし豆腐、4検体は袋入豆腐であった。なお1検体は $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の異なる二系統の製造用水で製造されていた。

表1に製造用水と豆腐の $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度のくり返し測定の結果を示した。豆腐の測定精度CV8.2%は製造用水の測定精度CV4.2%に較べてやや劣るが、有意水準5%の片側検定では有意差はなかった。

表2に調査結果を示した。 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の範囲は製造用水で0.18~8.2ppm、豆腐で1.7~8.7ppm、また豆腐

の水分は0.85~0.90(85~90%)であった。なお $\text{NO}_2\text{-N}$ (亜硝酸性窒素)が豆腐2検体から検出されたが、どちらも $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の1/100以下であった。

またこの調査で入手できた原料大豆3検体の $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度は0.1ppm以下であり、凝固剤(硫酸カルシウム、

表1 製造用水および豆腐の $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の測定精度

	測定値 (ppm)					$\bar{x}$	s	C.V. (%)
製造用水	3.61	3.83	3.86	3.92	4.04	3.85	0.16	4.2
豆腐	3.71	3.97	4.13	4.48	4.51	4.16	0.34	8.2

表2 調査結果の一覧

$\text{NO}_3\text{-N}$ (ppm)		B/A	水分
A. 製造用水	B. 豆腐		
0.18	2.7	15	0.90
0.26	1.9	7.3	0.88
0.41	1.7*	4.1	0.90
0.78	1.7	2.2	0.88
1.8	2.2	1.22	0.87
2.1	2.5	1.19	0.88
2.2	2.2*	1.00	0.88
2.2	2.8	1.27	0.89
2.3	2.7	1.17	0.86
3.8	4.1*	1.08	0.90
4.2	4.4	1.05	0.85
5.4	4.8*	0.89	0.86
5.6	5.1	0.91	0.89
7.4	6.9	0.93	0.89
8.0	7.8	0.98	0.90
8.2	8.7	1.06	0.89

\* 袋入豆腐

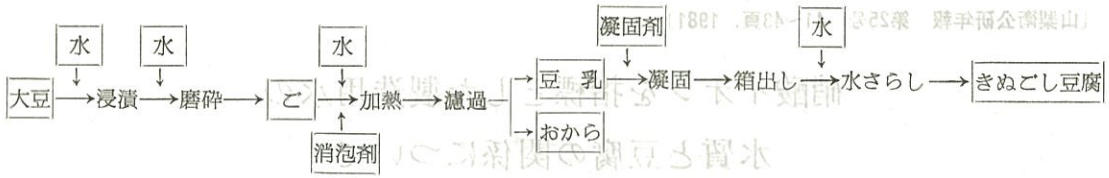


図1 きぬごし豆腐の製造工程

グリコノデルタラクトン等を含む) 2検体からはNO<sub>3</sub>-Nは検出できなかった。

### 考 察

豆腐の製造工程のうち、きぬごし豆腐についてはその概略を図1に示した。袋入豆腐については、同じ工程で得られた豆乳を凝固剤と共に合成樹脂フィルムの容器に移して密封後加熱し、製品としている。どちらの豆腐も製造工程では水がくり返し使用され、製品の水分含量も多い。したがって製造用水中の成分が水分と共にとり込まれたり、豆腐中の固形分に吸着する可能性は大きい。

図2に製造用水と豆腐のNO<sub>3</sub>-N濃度の関係を示した。この図から、製造用水のNO<sub>3</sub>-N濃度が2ppm以上になれば豆腐中の濃度と一次関係になることが推測できる。そこで製造用水の濃度2ppm以上の12検体について両者の相関性を検討したところ、相関係数0.99で次の回帰式を得た。

$$y = 0.37 + 0.94x$$

ただし x : 製造用水中のNO<sub>3</sub>-N濃度

y : 豆腐中のNO<sub>3</sub>-N濃度

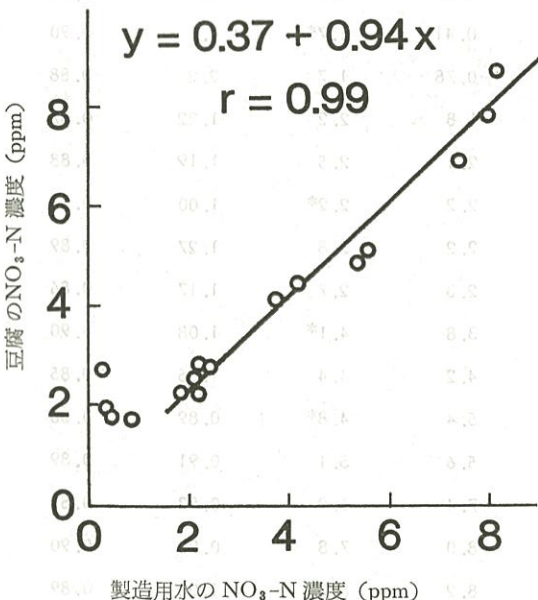


図2 製造用水と豆腐のNO<sub>3</sub>-N濃度の関係

ここで豆腐中のNO<sub>3</sub>-Nが水分と共にとり込まれたと仮定すれば、豆腐のNO<sub>3</sub>-N濃度は製造用水のNO<sub>3</sub>-N濃度に水分を乗じた値になろう。すなわち豆腐と製造用水のNO<sub>3</sub>-N濃度の比(y/x)は水分に一致しよう。該当する12検体の水分の平均値0.88(88%)は回帰式の係数0.94(95%信頼区間0.83~1.06)によく一致する。したがって、豆腐中のNO<sub>3</sub>-Nは水分としてとり込まれた製造用水中のNO<sub>3</sub>-Nと考えられる。

製造用水のNO<sub>3</sub>-N濃度が2ppm未満の場合では、豆腐のNO<sub>3</sub>-N濃度は製造用水の濃度より常に高い値をとり、NO<sub>3</sub>-N濃度の豆腐と製造用水の比は大きくなって最高15に達する検体もあった。また全検体ともこの比が0.8以下になるものはなかった(表2)。

なお、今回の調査中、二系統の製造用水を使用していた製造所があったので、一事例として報告する。この製造所では、磨砕した原料大豆を凝固させるまでの工程でNO<sub>3</sub>-N濃度0.32ppmの製造用水を使用し、前後の工程では4.1ppmの製造用水を使用してきぬごし豆腐を製造していた。この工程で得られた豆腐のNO<sub>3</sub>-N濃度は2.2ppmであった。表3に二系統の製造用水について豆腐/製造用水の比を示した。この比が0.8以下になることはないため、この豆腐は0.32ppmの製造用水からつくられたと考えるのが妥当である。すなわち豆腐のNO<sub>3</sub>-N濃度は加熱から凝固までの工程で決められると考えられる。

表3 二系統の水を使用した製造所のNO<sub>3</sub>-Nの各濃度

NO <sub>3</sub> -N(ppm)		B/A	水分
A. 製造用水	B. 豆腐		
0.32	果	6.9	0.89
4.1	2.2	0.54	

### ま と め

NO<sub>3</sub>-Nを指標に、豆腐とその製造用水との相関性を調査した。その結果NO<sub>3</sub>-N濃度が製造用水中で2ppmを超えると豆腐の濃度と正の相関性を持つことが明らかになった(相関係数0.99)。またこれらのNO<sub>3</sub>-Nは水分としてとり込まれたNO<sub>3</sub>-Nであると考えられた。よ

って製造用水中に有害物質あるいは汚染物質が含まれた場合、食品中に移行する危険性は非常に大きく、豆腐と同様に製造工程で製造用水がとり込まれる食品については製造用水に水質基準を設けることが必要であろう。

- 1) 厚生省告示第98号 昭和52年 5月28日
- 2) 厚生省令第33号 昭和55年 9月 6日, 厚生省告示第165号 昭和55年 9月25日
- 3) 厚生省令第 4号および厚生省告示第20号 昭和57年 2月16日
- 4) 厚生省環境衛生局食品化学課編: 食品中の添加物分析法(第2集) 昭和51年11月
- 5) 厚生省令第56号 昭和53年 8月31日

升 表 田 菊 八 千 美 邦 丸 聖

食品衛生法施行規則(昭和57年)の品名、同令の第3条に規定する食品の製造工程において、製造用水が取り込まれる食品については、製造用水の水質基準を設けることが必要である。

表 式 類 毎

科 類

食品衛生法施行規則(昭和57年)の品名、同令の第3条に規定する食品の製造工程において、製造用水が取り込まれる食品については、製造用水の水質基準を設けることが必要である。

科 類 の し く 日 東 國 の 品 名 類 毎 の 中 品 名 類 目 1

(a) 品名類目	(b) 品名	要 記 の 品 名	類 品 名
800	232	品名 2 穀米、米	穀米
215	140	品名 10 穀物、小麦、小麦粉	穀物、小麦粉、味噌
	43	品名 11 穀物、大豆、豆粉	穀物、豆粉、味噌
20	20	品名 3 穀物、小麦、小麦粉	穀物
	72	品名 6 穀物、大豆、豆粉	穀物
	153	品名 8 穀物、小麦、小麦粉	穀物
49	23	品名 7 穀物、小麦、小麦粉	穀物
	231	品名 10 穀物、小麦、小麦粉	穀物
328	137	品名 12 穀物、小麦、小麦粉	穀物
	82	品名 13 穀物、小麦、小麦粉	穀物
82	100	品名 5 穀物、小麦、小麦粉	穀物
	118	品名 4 穀物、小麦、小麦粉	穀物
14	13	品名 6 穀物、大豆、豆粉	穀物
	1472	品名 14 穀物、小麦、小麦粉	(特 合)
800	800		水